

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2001-115121  
(P2001-115121A)

(43) 公開日 平成13年4月24日 (2001.4.24)

| (51) Int.Cl. <sup>7</sup> | 識別記号 | F I            | テマコード(参考) |
|---------------------------|------|----------------|-----------|
| C 0 9 J 103/06            |      | C 0 9 J 103/06 | 4 J 0 4 0 |
| D 2 1 H 17/28             |      | D 2 1 H 17/28  | 4 L 0 5 5 |
| 27/00                     |      | 27/00          | E         |

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平11-295657

(22) 出願日 平成11年10月18日 (1999. 10. 18)

(71) 出願人 592250975

敷島スターチ株式会社

大阪市中央区久太郎町二丁目4番27号

(71) 出願人 000176095

三晶株式会社

大阪府大阪市中央区北浜東1-29

(72) 発明者 前田 成輝

三重県鈴鹿市長太栄町五丁目5番1号 敷

島スターチ株式会社技術開発部内

(74) 代理人 100065226

弁理士 朝日奈 宗太 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 層間接着剤およびそれを用いた抄紙方法

(57) 【要約】

【課題】 板紙などの抄き合わせ抄造において、抄造シート間の接着に使用する際、乾燥時の溶解が抑制され、層内に移行することが少なく接着強度が良好な板紙などを与える変性澱粉接着剤および抄紙方法を提供する。

【解決手段】 未化工の澱粉もしくは少なくとも一種類のエステル化あるいはエーテル化が施された澱粉に、架橋剤を反応して得られる層間接着剤を、シート層間に未蒸煮スラリーとして噴霧、塗布して、抄き合わせ抄造によって板紙などを製造する。

BEST AVAILABLE COPY

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 抄き合わせ抄造において、シート層間に未蒸煮スラリーとして噴霧、塗布される接着剤であって、未化工の澱粉もしくは少なくとも一種類のエステル化あるいはエーテル化が施された澱粉に、架橋剤を反応して得られることを特徴とする層間接着剤。

【請求項2】 1重量%濃度の澱粉スラリーを沸騰水浴中で5分間加熱後20℃に冷却し12時間静置した際、架橋度が20～90%である請求項1記載の層間接着剤。

【請求項3】 エステル化をジカルボン酸無水物で行うことを特徴とする請求項1記載の層間接着剤。

【請求項4】 ジカルボン酸がマレイン酸、コハク酸またはフタル酸である請求項3記載の層間接着剤。

【請求項5】 請求項1記載の層間接着剤を、シート層間に未蒸煮スラリーとして噴霧、塗布することを特徴とする抄紙方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、多層構造を有する板紙などのシートを抄造するに際して、糊剤として使用する変性澱粉に関し、近年求められる抄速向上や多品種製造による板紙の抄造変えに対応するため、過乾燥の条件下にも効果的な接着剤の形成、それにともなう接着強度の安定化、紙層内への過度の移行を防ぐ経済的な糊剤である層間接着剤を提供することにある。

## 【0002】

【従来の技術】従来から板紙のスプレー用澱粉には、コーンスターチ、馬鈴薯澱粉、タピオカ澱粉、サゴ澱粉など様々な原料の未化工澱粉や化工処理された澱粉が、スラリーあるいは糊液で噴霧、塗布し使用されている。

【0003】一般的に未化工の澱粉の中では、馬鈴薯澱粉が低い糊化温度と高いピーク粘度を有することから、最も適しているといわれているが、高価であることと、粒径が大きいためスラリーが沈降しやすいという欠点を有する。一方、コーンスターチは安価ではあるが糊化温度が高く、また粒径が小さいためスプレーした際パルプ繊維内に潜りこんでしまい、層間接着に寄与する澱粉量が減少するという問題点がある。

【0004】これら未化工澱粉の物性をコストや製造条件の許される範囲で改善する（とくに糊化温度を下げる）目的で様々な化工処理が行われており、公知のものとしてはカチオン化、アセチル化、尿素リン酸化や、マレイン酸、コハク酸といったジカルボン酸無水物によるエステル化などがある。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】前述のような糊化温度の低い化工澱粉は、往々にしてブラベンダーアミログラムにおけるブレークダウンが大きいため、ドライヤー内で高い水分下で熱がかかり続けた場合、低粘度化して紙

の層内に浸透してしまい、層間の接着強度が低下する。この欠点はとくに高速抄紙機ほど乾燥能力が高いために起こりやすく、また坪量の大きなものから小さなものへの抄き変えの時には生じやすい。

【0006】製紙工場では板紙の種類によって水切れや地合いの問題から異なる層間スプレー用澱粉を使うことがしばしばで、さらに内添を必要とする場合もある。したがって、あらゆる坪量や銘柄に対応できる層間スプレー澱粉が求められている。

## 10 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らはこれらの状況を考慮して種々研究を重ねた結果、未化工の澱粉もしくは少なくとも一種類のエステル化あるいはエーテル化が施された澱粉に架橋反応を行い、これをスラリーでシート層間に噴霧、塗布することにより、乾燥時に低粘度化による紙の層内への浸透を防ぎ、また幅広い乾燥温度域で優れた層間接着強度を発現させることを見いだした。

【0008】すなわち、本発明は、抄き合わせ抄造において、シート層間に未蒸煮スラリーとして噴霧、塗布される接着剤であって、未化工の澱粉もしくは少なくとも一種類のエステル化あるいはエーテル化が施された澱粉に、架橋剤を反応して得られることを特徴とする層間接着剤（請求項1）、1%濃度の澱粉スラリーを沸騰水浴中で5分間加熱後20℃に冷却し12時間静置した際、架橋度が20～90%である請求項1記載の層間接着剤（請求項2）、エステル化をジカルボン酸無水物で行うことを特徴とする請求項1記載の層間接着剤（請求項3）、ジカルボン酸がマレイン酸、コハク酸またはフタル酸である請求項3記載の層間接着剤（請求項4）、および請求項1記載の層間接着剤を、シート層間に未蒸煮スラリーとして噴霧、塗布することを特徴とする抄紙方法（請求項5）に関する。

## 【0009】

【発明の実施の形態】本発明は、板紙などの抄き合わせ抄造において、シート層間に未蒸煮スラリーとして噴霧、塗布される接着剤であって、未化工の澱粉もしくは少なくとも一種類のエステル化あるいはエーテル化が施された澱粉に、架橋剤を反応して得られることを特徴とする板紙などの層間接着剤である。

【0010】本発明のエステル化は、マレイン酸、コハク酸またはフタル酸などのジカルボン酸無水物によるエステル化のほか、アセチル化、リン酸化、尿素リン酸化などがあげられる。エステル化は、糊化温度が低く層間への歩留りが良好である点で、マレイン酸、コハク酸またはフタル酸などのジカルボン酸無水物によるエステル化が好ましい。また、エーテル化は、カチオン化、ヒドロキシエチル化、ヒドロキシプロピル化、カルボキシメチル化などがあげられる。

50 【0011】前記架橋反応で用いられる架橋剤として

は、エピクロロヒドリン、オキシ塩化リン、トリメタリン酸ナトリウム、アジピン酸、アクロレイン、次亜塩素酸ナトリウムなどがあげられるが、次亜塩素酸ナトリウムが好適に用いられる。

【0012】もともと酸化剤として広く用いられている次亜塩素酸ナトリウムを架橋剤として使用する場合、添加量は対澱粉当たり有効塩素量で0.006~0.6重量%であることが好ましく、0.06~0.6重量%であることがより好ましい。0.6重量%をこえる場合、酸化反応によって低粘度化が起これ、0.006重量%よりも少ない場合もまた低粘度化を抑制できずに層間接着強度が低下する。次亜塩素酸ナトリウムを少量添加した場合に架橋反応が起こるメカニズムは、生成したアルデヒド基が澱粉分子内でアセタール結合を形成するためといわれている。

【0013】次亜塩素酸ナトリウムのメリットは、コスト面だけではない。他の架橋剤で反応させた場合、わずかな添加量の違いで糊化温度の上昇など糊液物性が大幅\*

ピーク粘度-95℃で30分ホールド後の粘度

$$\text{下降粘度\%} = \frac{\text{ピーク粘度} - \text{ピーク粘度}}{\text{ピーク粘度}} \times 100$$

【0018】しかし、この方法では測定機器であるアミログラフが異なれば値が大きく変動するために信頼性に劣る。

【0019】本発明においては以下の測定法によって架橋度（膨潤度）を算出した。澱粉0.1gを100ml三角フラスコに採取し、電解液（蒸留水中、塩化亜鉛10%および塩化アンモニウム26%を含有する溶液）中に懸濁させ、これにアルミホイルで蓋をし輪ゴムで止め※30

\*に変化するため反応のコントロールが難しい。また、架橋度が進みすぎると、一旦糊化しても接着に最小限必要な膨潤度にまでは達しない。

【0014】その点、次亜塩素酸ナトリウムを架橋剤として使用した場合、有効塩素量が所定内であれば、架橋の程度は軽度で一定であり、従って糊化温度の上昇もほとんどなく、糊液物性も安定したものを得ることができる。

【0015】本発明に使用される原料澱粉としてはとくに限定されることなく、コーンスターチ、馬鈴薯澱粉、タピオカ澱粉、小麦澱粉、サゴ澱粉、甘薯澱粉、米澱粉などいずれのものも使用できる。

【0016】架橋度（膨潤度）の測定法としては、ブラベンダーアミログラムから次式の下降粘度%を算出し、架橋度の指標とする方法が提案されている。

【0017】

【数1】

※る。沸騰水浴中（95℃以上）で5分間加熱後20℃に冷却し、十分振盪させる。これをキャップつき10ml容遠心管にオートピペットで取り20℃で12時間静置させる。そして遠心管内の試料膨潤容積mlを読み取り、次式により架橋度（膨潤度）を求める。

【0020】

【数2】

膨潤容積ml

$$\text{架橋度（膨潤度）\%} = \frac{\text{膨潤容積ml}}{10} \times 100$$

【0021】本発明でいうところの架橋澱粉は、前記試験法により20~90%の膨潤容積を示すものが好ましく、40~70%の膨潤容積であることがより好ましい。膨潤容積が20%未満の場合、通常の乾燥温度では糊化しないかもしくは糊化しても接着力を発現するには至らない。一方、膨潤容積が90%より高い場合は、従来の澱粉と同様に低粘度化が進行し層間接着強度が低下する傾向がある。

【0022】

【実施例】本発明を実施例によりさらに詳細に説明する。本発明はこれら実施例に限定されない。

【0023】供試澱粉の作成

実施例1

コーンスターチの無水マレイン酸エステル化+次亜塩素酸ナトリウム架橋反応品

40%濃度のスラリーを30℃に保ち、2.5%NaO

HでpHを8.5にコントロールしながら無水マレイン酸を対澱粉当たり2重量%、2時間かけて添加し、さらに1時間pHを8.5に保持した。引き続きpH8.5にコントロールしながら有効塩素濃度12%の次亜塩素酸ナトリウムを対澱粉当たり1重量%添加し1時間反応させた。最後に亜硫酸ナトリウムで消塩し、10%H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>でpH6.0に中和後、洗浄、脱水、乾燥させた。

【0024】実施例2

コーンスターチのエピクロロヒドリン架橋+無水コハク酸エステル化反応品

40%濃度のスラリーを35℃に保ち、2.5%NaOHでpHを11.0にコントロールしながらエピクロロヒドリンを対澱粉当たり0.3重量%添加し2時間反応させた。つぎにpHを8.5にコントロールしながら無水コハク酸を対澱粉当たり2重量%、2時間かけて添加

し、さらに1時間pHを8.5に保持した。最後に10% $H_2SO_4$ でpH6.0に中和後、洗浄、脱水、乾燥させた。

#### 【0025】実施例3

タビオカ澱粉の無水マレイン酸エステル化+オキシ塩化リン架橋反応品

40%濃度のスラリーを30℃に保ち、2.5%NaOHでpHを8.5にコントロールしながら無水マレイン酸を対澱粉当たり1重量%、1時間かけて添加し、さらに1時間pHを8.5に保持した。つぎにpHを10.0にコントロールしながらオキシ塩化リンを対澱粉当たり0.3重量%添加し1時間反応させた。最後に10% $H_2SO_4$ でpH6.0に中和後、洗浄、脱水、乾燥させた。

#### 【0026】実施例4

タビオカ澱粉のアセチル化+次亜塩素酸ナトリウム架橋反応品

40%濃度のスラリーを30℃に保ち、2.5%NaOHでpHを8.5にコントロールしながら酢酸ビニルモノマーを対澱粉当たり2重量%添加し1時間反応させた。引き続きpHを8.5にコントロールしながら有効塩素濃度12%の次亜塩素酸ナトリウムを対澱粉当たり0.2重量%添加し1時間反応させた。最後に亜硫酸ナトリウムで消塩し、10% $H_2SO_4$ でpH6.0に中和後、洗浄、脱水、乾燥させた。

#### 【0027】実施例5

サゴ澱粉のカチオン化+次亜塩素酸ナトリウム架橋反応品

40%濃度のスラリーを35℃に保ち、2.5%NaOHでpHを11.0にコントロールしながら3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルトリメチルアンモニウムクロライドを対澱粉当たり5重量%添加し5時間反応させた。つぎにpH8.5にコントロールしながら有効塩素濃度12%の次亜塩素酸ナトリウムを対澱粉当たり1重

量%添加し1時間反応させた。最後に亜硫酸ナトリウムで消塩し、10% $H_2SO_4$ でpH6.0に中和後、洗浄、脱水、乾燥させた。

#### 【0028】比較例1

未化工のコーンスターチ

#### 【0029】比較例2

未化工の馬鈴薯澱粉

#### 【0030】比較例3

アセチル化タビオカ澱粉

40%濃度のスラリーを30℃に保ち、2.5%NaOHでpHを8.5にコントロールしながら酢酸ビニルモノマーを2重量%添加し1時間反応させた。その後10% $H_2SO_4$ でpH6.0に中和後、洗浄、脱水、乾燥させた。

#### 【0031】比較例4

無水マレイン酸エステル化コーンスターチ

40%濃度のスラリーを30℃に保ち、2.5%NaOHでpHを8.5にコントロールしながら無水マレイン酸2重量%を2時間かけて添加し、さらに1時間pHを8.5に保持した。その後10% $H_2SO_4$ でpH6.0に中和後、洗浄、脱水、乾燥させた。

#### 【0032】試験方法

針葉樹晒クラフトパルプと広葉樹晒クラフトパルプを1:1で混合し、ろ水度300mlに叩解した紙料を坪量100g/m<sup>2</sup>になるように手抄きシートマシンで常法により作製し、この上に澱粉スラリーをスプレーノズルより噴霧させ乾燥澱粉として0.1g/m<sup>2</sup>付着させたのち、もう1枚を重ね合わせ水分65%になるようにプレス脱水した後、90℃、110℃、130℃、150℃で乾燥した。この紙幅を30mmに切り、90°層間剥離強度を島津オートクラブで測定した。

#### 【0033】

【表1】

表 1

| 澱粉種類  | 膨潤度 (%) | 糊化温度 (℃) * |
|-------|---------|------------|
| 実施例 1 | 5 6     | 6 2        |
| 実施例 2 | 5 2     | 6 4        |
| 実施例 3 | 7 3     | 6 1        |
| 実施例 4 | 6 8     | 6 5        |
| 実施例 5 | 6 2     | 6 3        |
| 比較例 1 | 1 0 0   | 7 7        |
| 比較例 2 | 1 0 0   | 6 1        |
| 比較例 3 | 1 0 0   | 6 5        |
| 比較例 4 | 1 0 0   | 6 0        |

\* ブランベンダーアミログラム 6 % 未化工の馬鈴薯澱粉は 4 %。

【0034】

\* \* 【表2】

表 2

| 澱粉種類  | 乾燥温度 |       |       |       |
|-------|------|-------|-------|-------|
|       | 90℃  | 110℃  | 130℃  | 150℃  |
| 実施例 1 | 7 4  | 1 0 9 | 1 0 8 | 1 0 4 |
| 実施例 2 | 7 3  | 1 0 0 | 1 1 5 | 1 0 3 |
| 実施例 3 | 9 5  | 1 2 0 | 1 3 8 | 1 1 8 |
| 実施例 4 | 9 2  | 1 1 5 | 1 2 9 | 1 0 6 |
| 実施例 5 | 9 8  | 1 2 2 | 1 3 6 | 1 2 1 |
| 比較例 1 | 2 3  | 5 0   | 8 4   | 5 8   |
| 比較例 2 | 8 9  | 1 2 0 | 1 0 3 | 8 2   |
| 比較例 3 | 9 1  | 1 1 7 | 1 0 2 | 7 9   |
| 比較例 4 | 6 6  | 9 7   | 9 2   | 6 3   |

【0035】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の架橋変性した澱粉を層間接着剤として使用すると、糊化したあと粒子の崩壊が少なく紙層間から紙層内への移行が起こり

にくいために、本来の目的である層間強度を向上させる効果を発現させる。これはとくに高速抄紙機や抄紙変え時に安定した効果を発揮するので極めて有用である。

## フロントページの続き

(72)発明者 吉田 彦光  
三重県鈴鹿市長太栄町五丁目5番1号 数  
島スターチ株式会社技術開発部内  
(72)発明者 岩室 義之  
京都市東山区新門前通大和大路東入四丁目  
松原町278

(72)発明者 山本 寛司  
大阪府枚方市釈尊寺町25釈尊寺第二団地30  
- 801  
Fターム(参考) 4J040 BA111 BA121 FA012 HA186  
HA266 HA286 HB24 HB44  
HB47 JA03 KA16 LA01 LA06  
MA09 QA01  
4L055 AG47 AG48 AH37 AJ01 BD16  
EA40 FA13 GA04